

Anodik spark oksitleme tekniği ile üretilen titanyum dioksit (TiO₂) kaplamaların karakterizasyonu ve fotokatalitik özellikleri

Tuncay DİKİCİ^{1,*}, Metin YURDDAŞKAL²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İzmir.

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İzmir.

Geliş Tarihi (Received Date): 02.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.04.2018

Özet

İleri oksidasyon teknolojilerinden biri olan fotokatalitik bozunma, organik kirleticilerin temizlenmesinde ve su arıtımında ümit verici yöntemlerden biri olmaya başlamıştır. Fotokatalistler arasında en dikkat çekenini ise, yüksek fotoaktiviteye sahip, kararlı ve düşük maliyetli olan titanyum dioksit (TiO₂) yarı iletken malzemesidir. Bu çalışmada TiO₂ kaplamalar, fosforik asit (H₃PO₄) içerikli elektrolit içerisinde saf titanyumun anodik spark oksitleme metodu ile anodlanması sonucu üretilmiştir. Farklı elektrolit konsantrasyonlarının (0.25-2 M H₃PO₄) altık yüzeyinde oluşan TiO₂'nin mikroyapısına, yüzey morfolojisine ve fotokatalitik performansına olan etkileri incelenmiştir. TiO₂ kaplamaların kristalin fazları X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile belirlenmiştir. Yüzeylerin mikroyapısı, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. Örneklerin fotokatalitik aktivite testleri, farklı zaman aralıklarında UV ışık altında metilen mavisi çözeltisinin bozundurma çalışmaları ile saptanmıştır. En yüksek fotokatalitik aktivite 1 M elektrolit konsantrasyonunda üretilen TiO₂ kaplamasında elde edilmiştir. DeneySEL çalışma sonuçları, hem morfolojideki hem de kristal yapıdaki değişikliklerin TiO₂ kaplamaların fotoaktivitesi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Titanyum dioksit, anodik spark oksitleme, yüzey morfolojisi, fotokatalitik, metilen mavisi.

* Tuncay DİKİCİ, tuncay.dikici@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-7004-9788>

Metin YURDDAŞKAL, metin.yurddaskal@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-7293-1216>

Characterization and photocatalytic properties of TiO₂ coatings produced by anodic spark oxidation

Abstract

Photocatalytic degradation, one of the advanced oxidation technologies, has begun to be one of the promising methods for cleaning organic contaminants and for water treatment. The most notable among photocatalysts is titanium dioxide (TiO₂) semiconducting material with high photoactivity, stable and low cost. In this study, TiO₂ coatings were produced by anodic spark oxidation method on pure titanium in H₃PO₄ containing electrolyte. The effects of different electrolyte concentrations (0.25-2 M H₃PO₄) on the microstructure, surface morphology and photocatalytic performance of TiO₂ coatings have been investigated. The crystalline phases of the TiO₂ coatings obtained were determined by XRD. The microstructure of the surfaces was analyzed by SEM. The photocatalytic activity tests of the samples were evaluated by the degradation of aqueous methylene blue solutions under UV light at different time intervals. The highest photocatalytic activity was obtained in the TiO₂ coating produced in a 1 M electrolyte concentration. The results indicated that changes in both the morphology and crystalline structure have a strong influence on the photoactivity of the TiO₂ coatings.

Keywords: *Titanium dioxide, anodic spark oxidation, surface morphology, photocatalytic, methylene blue.*

1. Giriş

Fotokatalitik teknolojisi, son yıllarda çevre kirliliğinin giderilmesi amacıyla bilimsel çalışmalarda ve endüstri alanında en çok çalışılan konulardan biri olmaya başlamıştır [1, 2]. TiO₂, suyun dezenfeksiyonu, havanın temizlenmesi ve zararlı atıkların giderilmesi gibi çevresel uygulamalar için en uygun yarı iletkenlerden biridir [3-5]. TiO₂, yüksek fotokatalitik aktiviteye, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olup, aynı zamanda düşük maliyetli ve toksik değildir [6, 7]. TiO₂ 'nin kristal yapısı, faz kompozisyonu, partikül boyutu ve bilhassa yüzey alanı fotokatalitik verimliliğini doğrudan etkileyen parametrelerdir [8-12]. TiO₂; anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Rutil, termodinamik açıdan en kararlı faz iken, anataz fazı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip ve birçok çalışmada yaygın olarak kullanılmaktadır [13, 14].

Anataz ve rutil fazlarının bant aralığı enerjilerindeki farklılık fotoaktivitelerinde değişkenlik göstermesine neden olmaktadır. Anataz fazın yasak enerji aralığı değeri 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplarken, rutil fazın yasak enerji aralığı değeri 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplamaktadır. Şayet TiO₂ yarı iletkeni, yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk (hole)

oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\bullet\text{OH}$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler [15, 16].

TiO₂ üretimi ile ilgili olarak; sol-gel [17], buharlaştırma [18], şablon esaslı teknik [19], iyon demeti sentezi [20] ve elektrokimyasal [21, 22] olmak üzere çeşitli üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bunlar içerisinde elektrokimyasal metot, farklı yüzey morfolojisine ve kimyasal kompozisyonuna sahip TiO₂ kaplamaları elde etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal anotlama, anot yüzeyinde hızlıca hareket eden spark/ark mikro boşalmalar ile anodik filmlerin oluşumunun sağlandığı bir elektrokimyasal metottur. Bu prosesin uygulaması basit, ekonomik ve tekrarlanabilirliği yüksektir [23].

Elektrokimyasal anotlama proseslerinde genel olarak asidik ve alkali elektrolitler kullanılmaktadır [24]. Bunlara örnek olarak; sülfürik asit (H₂SO₄), fosforik asit (H₃PO₄), bunların karışımı (H₂SO₄/ H₃PO₄), alkali alüminat (K₂Al₂O₄ + Na₃PO₄ + NaOH) gibi çözeltiler gösterilebilir. Genellikle, asidik elektrolitler alkali elektrolitlere göre daha yüksek oksit oluşum kabiliyetine ve uygulama alanına sahiptir [25]. Seçilen elektrolit için önemli bir gereklilik ise, proses sırasında büyüyen oksitin çözünmesini önlemek için agresif olmamasıdır. H₂SO₄ ve H₃PO₄, titanyumun anotlanması en yaygın kullanılan asitlerdir [26]. Fosfat solüsyonlarında anotlama, diğer asidik ve bazik elektrolitlere göre bazı avantajlar sergiler. Titanyum ve alaşımları üzerindeki fosforik asidin, diğer asidik solüsyonlarla karşılaştırıldığında yüzeye fosfat anyonlarının güçlü adsorpsiyonu ile daha az aşındırıcı etkisi vardır [27].

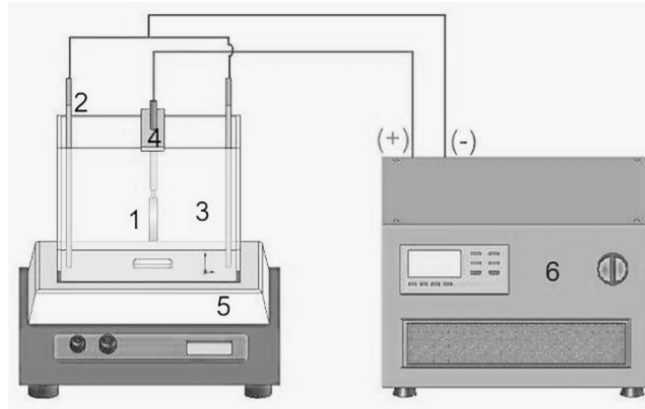
Elektrolit tipi, elektrolit yoğunluğu, uygulanan voltaj ve anotlama zamanı gibi parametreler TiO₂ filmin yüzey morfolojisi, kalınlığı ve faz yapısı üzerinde doğrudan etkilidir [28]. Yapılan çalışmalarda, düşük voltajlarda (1-130 V) pürüzsüz, amorf yapıda ve düşük kalınlıklarda oksit tabasının oluştuğu, yüksek voltajlarda ise; (100-250 V) oksit kalınlığının arttığı ve farklı çap, yoğunluk ve geometride porlara sahip bir morfolojinin oluştuğu gözlemlenmiştir [29]. Anotlama voltajı artınca, oksitin dielektrik bozunma limiti aşılır ve sparklar oluşur. Bu sparklar oksit filmin zayıf noktasından başlar ve tüm yüzey boyunca hareket ederek çok sayıda por meydana gelir. Bilindiği üzere kristalizasyon işlemi, şiddetli spark boşalmalarının neden olduğu lokal ekzotermik ısınma ile harekete geçirilebilmektedir. Anotlama voltajının artırıldığında, malzemede anataz ve rutil fazlarının oluşumu da meydana gelmektedir.

Bu çalışmada TiO₂ kaplamalar, anodik spark oksitleme tekniği ile fosforik asit (H₃PO₄) içerikli elektrolit içerisinde saf titanyumun sabit voltajda anotlanması ile oluşturulmuştur. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında üretilen TiO₂ kaplamaların fotokatalitik performansı, UV ışık altında metilen mavisinin bozundurulması ile test edilmiştir. Ayrıca, titanyum yüzeyinde oluşturulan TiO₂ tabakalarının faz yapıları ve yüzey morfolojileri de detaylı olarak incelenmiştir. Bu yeni TiO₂ çalışması, çevresel uygulamalar ve suyun ayrışması için umut vericidir.

2. Deneysel çalışmalar

Titanyum altlıklar (anot), 25 mm çapındaki saf ticari titanyum çubuktan (ASTM grade 2) şerit testere yardımıyla 8 mm kalınlıkta kesilerek hazırlanmıştır. Kesilen örnekler, #80 gritten başlayıp #2000 grite kadar zımparalanıp aseton, etanol ve saf su karışımı içinde ultrasonik banyo ile 10 dakika boyunca temizliğe maruz bırakılmıştır. Anotlama öncesi tüm örnekler yüzeydeki doğal oksit tabakasının giderilmesi için, nitrik asit (HNO_3) ve hidroflorik asit (HF) karışımı bir çözeltide 10 saniye süresince işleme tabi tutulmuştur.

Anotlama sistemine ait deney düzeneği Şekil 1’de verilmiştir. Gözenekli formda TiO_2 kaplamalar, farklı elektrolit konsantrasyonların da (0.25-0.5-1-2 M H_3PO_4) 5’er dakika boyunca 400 V potansiyelde anotlanarak oluşturulmuştur. Anodik spark oksitleme işlemi, bir DC güç kaynağı (CRS power, Türkiye) yardımıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Anotlama işleminin sonucunda herhangi bir ısıl işlem uygulaması yapılmamıştır.



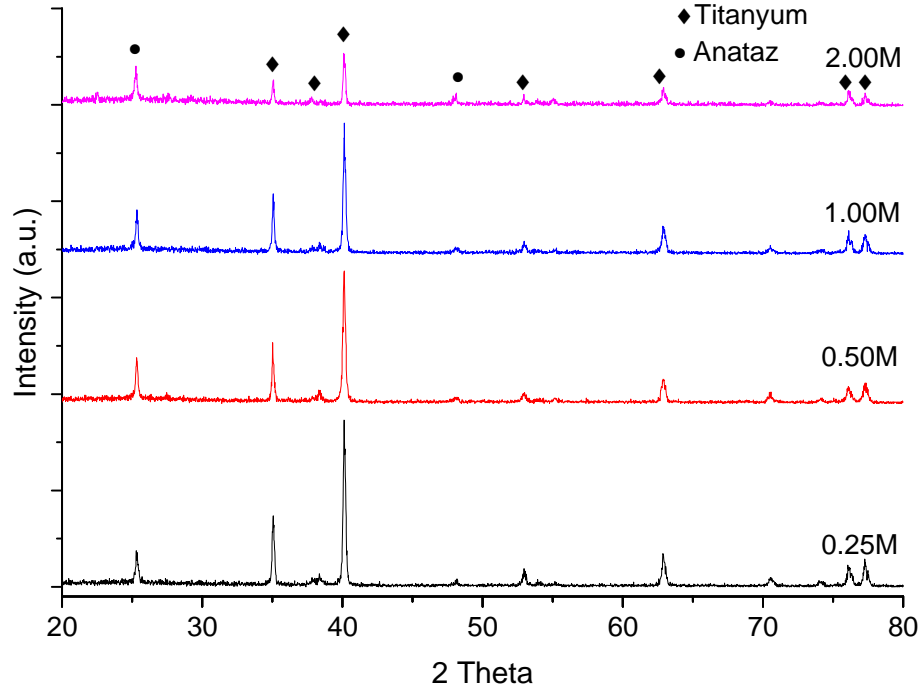
Şekil 1. Anotlama sistemi (1) anot (2) katot (3) elektrolit (4) anot tutucu (5) manyetik karıştırıcı ve (6) güç kaynağı.

Hazırlanan TiO_2 kaplamaların faz yapıları, RIGAKU marka, D/MAX-2200/PC model X-ışınları kırınım (XRD, ARL X’TRA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların mikroyapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (COXEM, EM 30 Plus) ile analiz edilmiştir.

Metilen mavisinin bozundurma işlemleri farklı elektrolit konsantrasyonlarında hazırlanmış TiO_2 fotokatalistlerin varlığında UV ışık altında bir fotokatalitik reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde fotokatalistler cam beherler içerisinde 30 ml metilen mavisi sıvısı içerisine daldırılmış olarak bulunmaktadır. Metilen mavisi sulu çözeltisinin konsantrasyonu 10^{-5} M ve pH değeri 7.2 olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığını simüle etmesi için ışık kaynağı olarak 300 W tungsten UV lamba (Osram E27, Ultra-Vitalux) numunelerin 15 cm üzerine yerleştirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteyi değerlendirmek ve kinetik hesaplamaları yapabilmek için ışık açıldıktan sonra 60 dk aralıklarla örnekler alınıp UV-Vis spektrofotometre (UV-1240 Shimadzu UV/VIS) aracılığıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma

TiO₂ filmin faz yapısı, kompozisyonu ve kristalinitesi fotokatalitik aktiviteyi ve fotoelektrokimyasal özellikleri etkilediği bilinmektedir [30]. Şekil 2, titanyum örneklerinin farklı elektrolit konsantrasyonlarında anodik spark oksitlenmesi sonrası yüzeyde oluşan TiO₂ yapının XRD sonuçlarını göstermektedir.

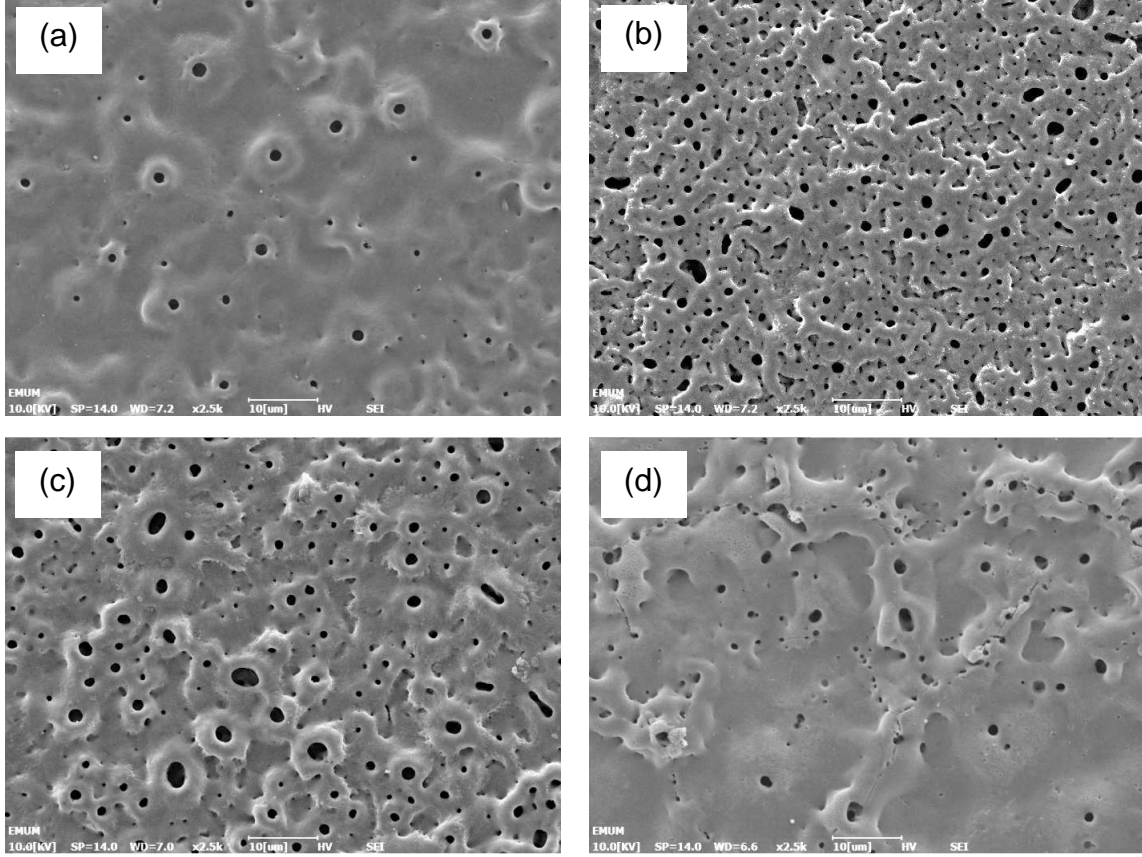


Şekil 2. Farklı elektrolitlerde hazırlanan TiO₂ kaplamaların XRD analizleri.

Numunelerin tamamında altlık malzemeden gelen Ti metalik fazı saptanmıştır. XRD analizinde TiO₂ yapısında anataz fazının olduğu ve bu fazın standart kart değeri (JCPDS No: 00-021-1272) ile birebir uyduğu gözlemlenmiştir. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında üretilen oksit filmlerin kristalin yapılarında pek bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bu çalışmada anataz fazının eldesi için ek olarak bir ısıl işlem uygulaması yapılmamıştır. Kristalin TiO₂ tabakasının oluşumu anotlama prosesi esnasında oksit filmin dielektrik çökümüne (dielectric breakdown) dayanır.

Kristalizasyon prosesi güçlü kıvılcım boşalmasından kaynaklanan lokal ekzotermik ısınmaya dayandırılmaktadır [31]. Anataz fazı, elektron-hol çiftinin düşük rekombinasyon hızından dolayı diğer fazlardan (rutil ve brokit) daha yüksek fotoaktiviteye sahiptir [23]. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında anodik spark oksitleme tekniği ile anotlanan titanyum numunelerinin yüzeyinde oluşan TiO₂ yapısının SEM görüntüleri Şekil 3’de verilmiştir. 400 V’luk bir potansiyel uygulanarak yapılan anotlama işlemi sonucu titanyum yüzeyinde farklı morfolojilerin olduğu gözlemlenmektedir. Bu farklılığın temel sebebi, titanyum altlıklara dört farklı H₃PO₄ konsantrasyonunda anotlamanın yapılmasıdır. 0.25 M’lık elektrolitte yapılan anotlama sonrasında yüzeyde farklı çaplara sahip yoğun olmayan bir por yapısının olduğu

görülmektedir (Şekil 3a). Artan elektrolit konsantrasyonu ile por yoğunluğunun arttığı, farklı por çap ve geometrisinin olduğu görülmektedir (Şekil 3b).

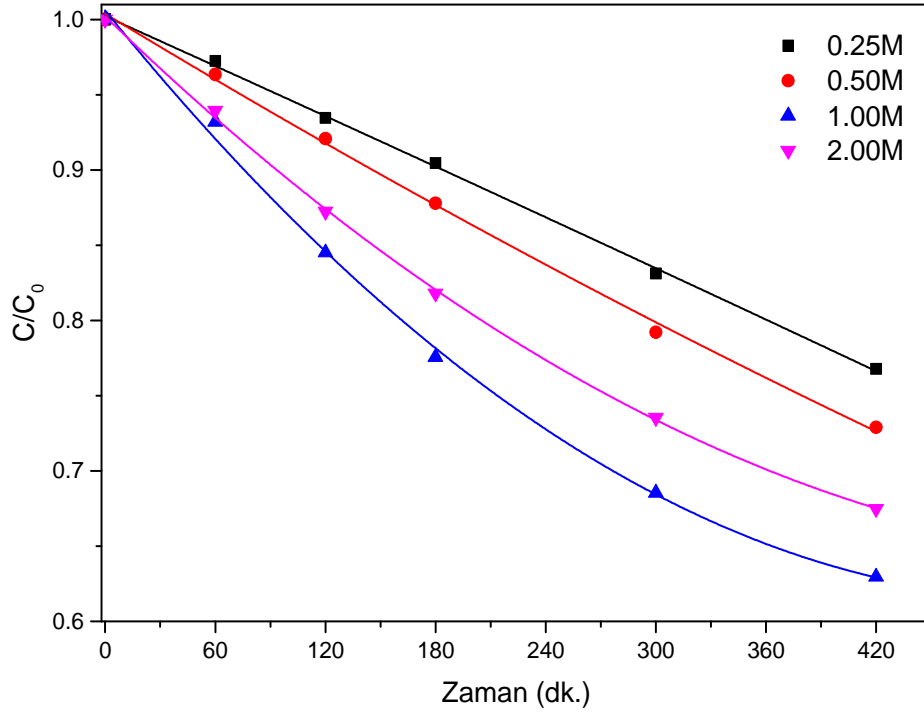


Şekil 3. Farklı elektrolitlerde hazırlanan TiO₂ kaplamaların mikroyapıları (a) 0.25 M, (b) 0.50 M, (c) 1.00 M ve (d) 2.00 M.

1 M'lık H₃PO₄ içerikli elektrolit içinde yapılan anotlama sonucu farklı boyut ve şekillerde, duvar yapısının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı, duvar kalınlık ve yüksekliğinin arttığı por yapısından bahsedebiliriz (Şekil 3c). Son olarak, Şekil 3d'de gösterilen ve en yüksek elektrolit konsantrasyonunda gerçekleştirilen anotlama neticesinde oluşan yüzey morfolojisi diğer yüzey yapılarına göre oksit formu açısından farklılık göstermektedir. Homojen bir dağılım göstermeyen por yapısı ve oksit tabakasında çatlakların olduğu da gözlemlenmektedir.

Metilen mavisinin sulu çözeltilerinin farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulmuş TiO₂ kaplamalar ile UV ışık altında parçalanması sağlanmıştır. Sulu çözeltinin parçalanması, 1 saat aryla dalga boyuna bağlı olarak absorpsiyon ölçümü alınarak tespit edilmiştir. Metilen mavisinin bilindiği üzere 664 nm dalga boyunda karakteristik absorpsiyon bandı bulunmaktadır. Lambert-Beer yasası gereği absorpsiyonun derişim ile doğru orantılı olduğu göz önünde bulundurulduğunda UV ışık altında gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlarla birlikte zamanla değişen derişimin başlangıç derişimine oranı (C/C₀) parçalanmanın göstergesidir.

Elektrolit konsantrasyonunun fotokatalitik performans üzerinde etkili olduğu deneyler sonucunda görülmüştür. Şekil 4'ten anlaşılacağı üzere farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan TiO₂ kaplamalardan 1 M'lık H₃PO₄ elektroliti ile oluşturulan kaplamaların bozunma hızına daha fazla etki ettiği görülmektedir. Bunun sebebi olarak farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan yapıların yüzey morfolojisindeki değişim gösterilebilir.



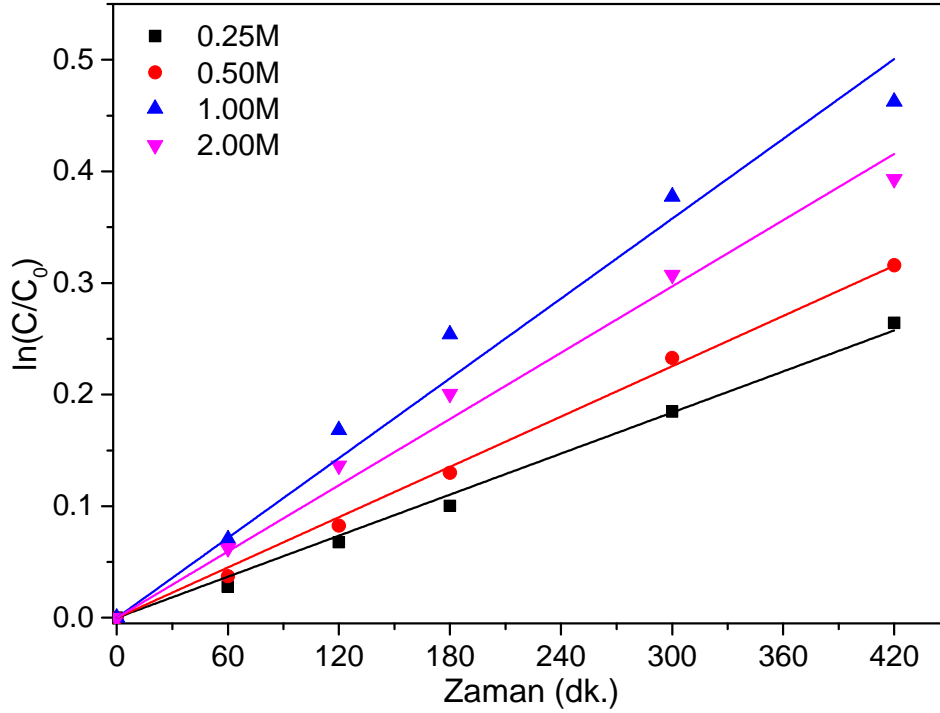
Şekil 4. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan TiO₂ kaplamaların metilen mavisini bozundurma etkisinin incelenmesi.

Homojen por yapısı ve düzeni 1 M'lık elektrolit ile oluşturulmuş kaplama yüzeyinde görülmektedir. Şekil 5 ile fotokatalistlerin kinetik davranışları incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar birinci dereceden kinetik davranışa uygun olarak hareket etmiştir. Zamana bağlı olarak yapılan kinetik hesabı $\ln(C_0/C) = kt$ [32] ile reaksiyon hızının tespit edilmesi mümkün olmaktadır. Reaksiyon hız sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Numunelerin fotokatalitik kinetiğine ait parametreler.

Numune	0.25 M	0.50 M	1.00 M	2.00 M
Reaksiyon hız sabiti (k) ($\times 10^{-3} \cdot s^{-1}$)	36.8	45.1	71.4	59.3
R ²	0.9978	0.9988	0.9911	0.9954

Metilen mavisini parçalamak için en iyi numunenin 1 M'lık konsantrasyona sahip elektrolit ile hazırlanmış TiO₂ kaplaması olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi de yüzey morfolojisindeki değişim ve anataz fazının daha güçlü olmasıdır. Dolayısıyla elektron-hole çiftlerinin birleşimi engellenmiş olmaktadır [33]. Özellikle por duvarının belirgin bir farklılık göstermesi, düşük konsantrasyonda bu yapının belirgin bir şekilde ortaya çıkmadığı ve artan konsantrasyon ile de duvar yapısının bozulmaya başlaması fotokatalitik performansa doğrudan etki yapan faktörlerdendir. Burada duvar yapısının bozulması, porların birleşmesi ile duvarın ortadan kalkması ve por yoğunluğunun azalması şeklindedir.



Şekil 5. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan TiO₂ kaplamaların metilen mavisini bozundurma kinetiğinin incelenmesi.

4. Sonuç

Bu çalışma sonucunda, saf titanyum yüzeyinde farklı konsantrasyonlarda H₃PO₄ içerikli elektrolit içerisinde anodik spark oksitleme metodu ile TiO₂ kaplamalar başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Tüm numunelerde ısıl işleme gerek olmaksızın TiO₂'ye ait anataz fazı başarıyla elde edilmiştir. Sabit voltaj altında artan H₃PO₄ konsantrasyonu ile titanyum yüzeyinde oluşan porların yoğunluğu, şekli ve boyutu da farklılık göstermiştir. Sabit voltaj altında anodik spark oksitleme yöntemiyle 1 M'lık konsantrasyonda anotlanan numune, metilen mavisinin arıtılmasında en iyi fotokatalitik performans sergilemiştir. Üretilen kaplamaların üretim kolaylığı ve maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda organik kirliliklerin giderilmesinde kullanılabilme potansiyeli oldukça yüksektir.

Kaynaklar

- [1] Liu, G., Wang, L.Z., Yang, H.G., Cheng, H.M. ve Lu, G.Q., Titania-based photocatalysts-crystal growth, doping and heterostructuring, **Journal of Materials Chemistry**, 20, 5, 831-834, (2010).
- [2] Luo, Q., Li, X., Li, X., Wang, D., An, J. ve Li, X., Visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles modified by pre-oxidized polyacrylonitrile, **Catalysis Communications**, 26, 239-243, (2012).
- [3] Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S. ve Ohtsu, N., Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte, **Applied Catalysis B: Environmental**, 90, 255-261, (2009).
- [4] Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D.A., Titanium dioxide photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, 1, 1-21, (2000).
- [5] Radecka, M. Rekas, M. Trenczek-Zajac, A. ve Zakrzewska, K., Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis, **Journal of Power Sources**, 181, 1, 46-55. (2008).
- [6] Linsebigler, A.L., Lu, G.Q. ve Yates Jr J.T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, **Chemical Reviews**, 95, 3, 735-758, (1995).
- [7] Chen, X.B. ve Mao, S.S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, **Chemical Reviews**, 107, 7, 2891-2959, (2007).
- [8] Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, **Progress in Solid State Chemistry**, 32, 1-2, 33-177, (2004).
- [9] Liu, G., Wang, X. Chen, Z., Cheng, H.-M. ve Lu, G.Q., The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂, **Journal of Colloid and Interface Science**, 329, 2, 331-338, (2009).
- [10] Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D. ve Li Puma, G., TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation, **Applied Catalysis B: Environmental B**, 94, 3-4, 211-218, (2010).
- [11] Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J. ve Šolcová, O., Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂, **Applied Catalysis B: Environmental**, 89, 3-4, 494-502. (2009).
- [12] Žunič, V., Škapin, S.D., Maček-Kržmanc, M., Bračko, I., Škapin, A.S. ve Suvorov, D., Influence of the triblock copolymer P123 and phosphorous on the physico-chemical properties of TiO₂, **Applied Catalysis A: General**, 397, 1-2, 241-249, (2011).
- [13] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, **Surface science reports**, 48, 5-8, 53-229, (2003).
- [14] Yang, G., Yan, Z., Xiao, T. ve Yang, B., Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange, **Journal of Alloys and Compounds**, 580, 15-22, (2013).
- [15] Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., **TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications**, BKC, Inc Publishers, Japan. (1999).
- [16] Şam, E.D., Ürgen, Ü. ve Tepehan, F.Z., TiO₂ fotokatalistleri, **İTÜ Fen Bilimleri Dergisi**, 6, 81-92, (2007).

- [17] Tomandl, G., Mangler, M., Pippel, E. ve Woltersdorf J., Evidence of nanopores in sol-gel based TiO₂ and TiN ultrafiltration membranes, **Materials Chemistry and Physics**, 63, 2, 139-144, (2000).
- [18] Tesfamichael, T., Motta, N., Bostrom, T. ve Bell, J.M., Development of porous metal oxide thin films by co-evaporation, **Applied Surface Science**, 253, 11, 4853–4859. (2007).
- [19] Leenheer, A.J., Miedaner, A., Curtis, C.J., Hest, MFAMV. ve Ginley, D.S., Fabrication of nanoporous titania on glass and transparent conducting oxide substrates by anodization of titanium films, **Journal of Materials Research**, 22, 3, 681-687, (2007).
- [20] Komarov, F.F., Vlasukova, L.A., Milchanin, O.M., Gaiduk, P. I., Yuvchenko, V. N. ve Grechnyi, S.S., Ion-beam formation of nanopores and nanoclusters in SiO₂, **Vacuum**, 78, 2-4, 361–366, (2005).
- [21] Sulka, G.D., Kolodziej, J.K., Brzozka, A. ve Jaskula. M., Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization, **Electrochimica Acta**, 55, 14, 4359–4367, (2010).
- [22] Wu, K.R., Hung, C.H., Yeh, C.W. ve Wu, J.K., Microporous TiO₂-WO₃/TiO₂ films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering, **Applied Surface Science**, 263, 688-695, (2012).
- [23] Bayati, M.R., Golestani-Fard, F. ve Moshfegh, A. Z., How photocatalytic activity of the MAO-grown TiO₂ nano/micro-porous films is influenced by growth parameters?, **Applied Surface Science**, 256, 13, 4253-4259, (2010).
- [24] Sul, Y-T., Johansson, C.B., Jeong, Y. ve Albrektsson, T., The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, **Medical Engineering & Physics**, 23, 5, 329-346, (2001).
- [25] Chen, Z.X., Takao, Y., Wang, W.X., Matsubara, T. ve Ren, L. M., Surface characteristics and in vitro biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages, **Biomedical Materials**, 6, 065003, (2009).
- [26] Pedferri, M., Del Curto, B. ve Pedferri, P., Chromatic properties of anodised titanium obtained with two techniques. **In Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers**, 205-210, (2006).
- [27] Krasicka-Cydzik, E., Głazowska, I. ve Michalski, M., Hydroxyapatite coatings on titanium and its alloys anodised in H₃PO₄. EUROMAT 2005, **European Congress on Advanced Materials and Processes**. Prague, Czech Rep, (2005).
- [28] Park, Y.J., Shin, K.H. ve Song, H.J., Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate, **Applied Surface Science**, 253, 14, 6013-6018, (2007).
- [29] Diamanti, M.V. ve Pedferri, M.P., Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, **Corrosion Science**, 49, 2, 939-948, (2007).
- [30] Yu, J.G., Xiong, J.F., Cheng, B. ve Liu, S.W., Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, 60, 3-4, 211-221, (2005).
- [31] Chen, Z.X., Takao, Y., Wang, W.X., Matsubara, T. ve Ren, L.M., Surface characteristics and in vitro biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages, **Biomedical Materials**, 4, 6, 065003, (2009).
- [32] Li, X.Z., Li, F.B., Yang, C.L. ve Ge W.K., Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 141, 2-3, 209-217, (2001).

- [33] Pirzada, B.M., Mir, N.A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S. ve Muneer M., Synthesis Characterization and Optimization of Photocatalytic Activity of TiO₂/ZrO₂ Nanocomposite Heterostructures, **Material Science and Engineering B**, 193,137-145, (2015).